

Reducing the residual monomer content in aqueous polymer dispersions

- 5 The invention relates to a process for reducing the residual monomer content of aqueous polymer dispersions by chemical aftertreatment with a special redox initiator system.
- 10 Following their preparation by free-radical polymerization or copolymerization, aqueous polymer dispersions include not only a polymer solids fraction of from 30 to 75% by weight but also, owing to the incomplete polymerization of the monomers employed in the free-radical main polymerization, which is usually carried
- 15 out to a monomer conversion of 95 and preferably 98-99% by weight, an unwanted fraction of unbonded free monomers (residual monomers). On mainly toxicological grounds the market requires aqueous polymer systems having a low content of low molecular mass constituents with no change in processing and use
- 20 properties.

Physical deodorization of a monomer-containing polymer dispersion to reduce the residual monomer content often places high demands on the process technology and on the stability of the polymer

25 dispersions, and so is not generally applicable.

- There are known methods of reducing the content of residual monomers in aqueous polymer systems by adding nucleophiles which form adducts with the monomers. US-A 4 278 582, for example,
- 30 discloses the addition of amino or thiol compounds to styrene-butadiene-acrylonitrile copolymer dispersions, and GB 1 272 584 the addition of hydrazine, in order to reduce the monomer content. Disadvantages with these methods are that the adduct-forming agents usually have to be employed in excess, that
- 35 the agents are often electrolytes, or that the agents often remain as volatile constituents in the polymer dispersions. It is also possible in some cases (cf. eg. DE-A 29 19 096) for some of the adducts formed with the monomers to break back down into the starting materials, thereby increasing the content of residual
- 40 monomers again.

- It is also known to carry out an aftertreatment at polymerization temperature following addition of initiators in order to reduce the content of residual monomers, and redox initiators in
- 45 particular are used for this purpose. In this case particular importance attaches to the nature of the reducing agent used in the redox initiator system. EP-A 379 892 and DE-A 38 34 734

disclose the use of Rongalit C (the Na salt of hydroxy-methanesulfinic acid) as a reduction component in the redox initiator system for such an aftertreatment. A disadvantage is that formaldehyde is readily formed in the course of the postpolymerization. When acetone bisulfite is used as the reducing agent for this, as described in US-A 4 360 632 and DE-A 44 19 518, acetone may be released again during the reaction. For the postpolymerization of polymer dispersions, DE-A 44 35 422 recommends redox initiators with formamidine-sulfinic acid as reducing component. Disadvantages with this, however, are its limited solubility in water and the instability of its aqueous solutions in contact with air, which hinders its industrial handling. The use of reducing sugars such as glucose, of ascorbic acid or isoascorbic acid as component in the redox initiators can lead to instances of discoloration.

It is an object of the present invention to reduce the residual monomer content in aqueous polymer systems without forming further volatile or odoriferous constituents or microcoagulum. The intention is also that the reduction of the residual monomer content should be easy to utilize industrially, being suitable for use even in concentrated systems, for example.

We have found that this object is achieved and thus that the content of residual monomers in the aqueous polymer system can be effectively reduced if the aftertreatment of the aqueous polymer dispersions comprising residual monomers is conducted with heating and addition of a redox initiator system essentially comprising

a) from 0.01 to 5, preferably from 0.05 to 2, % by weight, based on the overall amount of monomer used to prepare the polymer dispersion, of

a1) a compound R^1-OO-R^2 ,

where R^1 and R^2 are hydrogen, a C_1-C_8 -alkyl or a C_6-C_{12} -aryl and are identical or different, with the proviso that at least one of R^1 and R^2 is hydrogen, and/or

a2) a compound which in aqueous medium releases hydrogen peroxide, and

b) from 0.01 to 30, preferably from 0.05 to 5, % by weight, based on the overall amount of monomer used to prepare the polymer dispersion, of an organic α -hydroxy carboxylic acid,

3

where the hydroxyl is preferably part of a hydroxymethine group (CH(OH)) and the acid contains no polymerizable, olefinically unsaturated C-C double bond, or of a salt thereof,

5

- c) from 0 to 1000, preferably ≤ 100 and, in particular, from 10 to 100 ppm, based on the overall amount of monomer used to prepare the polymer dispersion, of a multivalent metal ion which is able to change its valence state.

10

Particularly suitable α -hydroxy carboxylic acids (reducing component) are aliphatic hydroxy carboxylic acids of preferably 2 to 8 carbons, such as glycolic acid (hydroxyacetic acid), glyoxylic hydrate (dihydroxyacetic acid), lactic acid

- 15 (2-hydroxypropionic acid), glyceric acid (2,3-dihydroxypropionic acid), malic acid (2-hydroxysuccinic acid) or tartronic acid (2-hydroxymalonic acid). Preference is given to the use of tartaric acid.

- 20 Both optical isomers and the racemate are equally effective. The chemical deodorization system of the invention is notable for the fact that when added under suitable reaction conditions it brings about a reduction in the amount of olefinically unsaturated compounds (residual monomers) without producing further volatile
25 compounds in the form of byproducts and without the formation of coagulum as the result of an addition of electrolyte.

- The oxidizing agent of the redox initiator system (component a)) should be in a position to form free radicals. In a further
30 embodiment it is also possible for some or all of the combination of oxidizing agent and reducing agent to be replaced by a peracid. Oxidizing agents employed in the redox system are preferably hydrogen peroxide, but also potassium peroxide, sodium
35 peroxide, sodium perborate and other precursors which in water form hydrogen peroxide. Other suitable oxidizing agents are tert-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, ammonium, potassium or sodium persulfate, peroxodisulfuric acid and salts thereof, ammonium, potassium or sodium perphosphate or
40 diperphosphate, potassium permanganate and other salts of peracids. An initiator system which has proven particularly effective is the combination of tartaric acid and hydrogen peroxide with iron(II) sulfate as catalyst.

45

The amount of redox initiator system added is preferably in the range from 0.01 to 10% by weight, in particular from 0.01 to 5% by weight, based on monomers employed.

- 5 In general, the redox initiator system used for the aftertreatment of the invention is different from the initiator system used for the main polymerization of the monomers.
- 10 The components of the initiator system used in accordance with the invention for the aftertreatment are judiciously metered in gradually, simultaneously or in succession (the oxidizing agent preferably being added first in the latter case) over a period of 1/2 to 5 hours with stirring and at atmospheric or
- 15 superatmospheric pressure, to the polymer dispersion which is heated at about 20 to 150 and, in particular, 60 to 120°C. The initiator components can be added, for example, from above, from below or through the side of the reactor. Preferred stirrers in this context are anchor stirrers and blade stirrers. The
- 20 dispersed polymers preferably have a particle size of from 50 to 400 nm and a monomodal or broad distribution.

As indicated, the initiator systems added in the aftertreatment of the polymer dispersions may also include multivalent metal

25 ions which are able to change their valence state. These ions have a catalytic effect and assist electron transfer reactions. Very suitable for this purpose are iron, copper, manganese, vanadium, nickel, cerium, chromium, platinum and palladium ions, of which iron and manganese ions are preferred. The addition of

30 bases is often judicious for adjusting the pH of the polymer dispersion to an appropriate level. Suitable bases are aqueous sodium hydroxide solution, aqueous ammonia and triethanolamine. For the aftertreatment of the invention the pH of the polymer dispersion is preferably less than 8, more preferably 5-7. The pH

35 can also, in principle, be in the basic range, although this is associated with disadvantages. For instance, hydrogen peroxide is unstable in the basic range, the acid is in salt form and hence exclusively in the aqueous phase, and the catalytic metal ions are converted to fairly insoluble hydroxides or hydroxo

40 complexes. The establishment of higher pH values is therefore only sensible in special circumstances, for example under complexing conditions.

The process of the invention is particularly suitable for

45 reducing the amount of residual monomer in aqueous dispersions of copolymers of acrylates and methacrylates (esters of acrylic or methacrylic acid with C₁-C₁₂-alkanols, especially C₁-C₃-alkanols,

5

with particular preference being given to methyl, ethyl, n-butyl and 2-ethylhexyl acrylate and methacrylate), of styrene, such as styrene-butadiene or styrene-(meth)acrylate copolymers, and vinyl acetate copolymers, such as ethylene-vinyl acetate copolymers. In addition to the principal monomers the monomer mixtures used for the polymerization may also include in smaller amounts, preferably in amounts of from 0.01 to 10% by weight of the overall amount of monomer, polar monomers such as acrylic acid, methacrylic acid, acrylonitrile, maleic acid or its anhydride or hydroxyalkyl (meth)acrylates.

The preparation of the aqueous polymer dispersions aftertreated in accordance with the invention is known to the skilled worker (cf. eg. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, (1957) 659 ff.; D.C. Blackley in High Polymer Latices, Vol.1, (1966) 35 ff.; F.Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Springer-Verlag Berlin (1969)). It is carried out by emulsion polymerization of the olefinically unsaturated monomers in the presence of a preferably water-soluble polymerization initiator, in particular a redox initiator, and in the presence of emulsifiers, with or without protective colloids and customary further additives. In general, the monomers in this case are added by continuous feed. As initiator, it is preferred to use peroxodisulfuric acid and/or its salts in amounts of from 0.1 to 2% by weight, based on the overall amount of the monomers. The polymerization is generally conducted at from 20 to 150°C and preferably at from 60 to 120°C, at atmospheric pressure or above. Emulsifiers used are, in particular, anionic emulsifiers alone or in a mixture with nonionic dispersants in an amount of especially from 0.5 to 6% by weight of the overall amount of monomer.

The aftertreatment of the aqueous polymer dispersion that is carried out in accordance with the invention to reduce the residual monomer content is conducted in particular after at least 95 and preferably at least 98 to 99% by weight conversion of the overall amount of monomer in the main polymerization. The conditions in the case of the main polymerization and the aftertreatment are generally different. While in the case of the main polymerization, with a high concentration of monomers and of growing and hence more and more hydrophobic oligomer radicals, the entry of radicals into the dispersion particles occurs readily, such entry is very difficult in the case of the aftertreatment, owing to the low monomer concentration and the lack of growing and hence increasingly hydrophobic oligomer radicals. Radical decomposition in the course of aftertreatment in the aqueous phase of the dispersion is of no great effect for the desired reduction in hydrophobic residual monomers, since in

the absence of water-soluble residual monomers these hydrophobic residual monomers predominantly combine to form unreacted products or are consumed by side reactions. Owing to the fundamental difference between the main polymerization and the
5 aftertreatment, the prior art relating to the main polymerization will be dealt with only briefly.

Thus PCT application WO 95/30697 specifies peracids as suitable polymerization regulators in free-radical (main) polymerizations.
10 DE-A 30 37 967 describes formic acid as chain transfer agent in the solution polymerization of water-soluble monomers, ie. it recommends its use in the (main) solution polymerization for lowering the molecular weight. This is certainly not the task of the aftertreatment of the invention. DE-A 37 18 520, furthermore,
15 discloses using a combination of hydrogen peroxide with lactic acid as initiators for the emulsion polymerization of monomers, for producing sizes. The residual monomers and solvents present are subsequently removed by distillation. EP-A 249 786 describes the use of an initiator solution of hydrogen peroxide and
20 isoascorbic acid for the emulsion copolymerization of styrene and acrylonitrile. The resulting emulsion copolymers are subsequently hydrolyzed with sodium hydroxide solution at 185°C in an autoclave for five hours to form water-soluble copolymers. In JP-A 08127605 the main polymerization is initiated with hydrogen peroxide and
25 tartaric acid but then, in the aftertreatment, residual monomers are depleted using 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride. In DE-A 37 18 520, hydrogen peroxide and lactic acid are the initiators in the main polymerization, but in the aftertreatment the residual monomers
30 are depleted with a combination of tert-butyl peroxide and the Na salt of hydroxymethanesulfinic acid. This prior art in no way suggests the use of the initiator systems of the invention for aftertreating a polymer dispersion to reduce residual monomers.
35 The residual monomer levels (in ppm) stated in the examples below were determined by gas chromatography.

The solids content (SC) was determined by gravimetry after
40 drying. The LT value is the light transmittance of a 0.01% strength by weight sample of the corresponding polymer dispersion over a path length of 25 mm in comparison with pure water. Unless stated otherwise, parts and percentages are by weight.

45

Example 1

An aqueous polymer dispersion was prepared by free-radical main polymerization, using sodium peroxodisulfate as initiator, from a mixture with the following composition: 250 g of n-butyl acrylate, 230 g of styrene, 10 g of acrylic acid, 4 g of styrene seed latex (34% in water, particle size approximately 30 to 35 nm), 0.5 g of sodium lauryl sulfate (15% strength in water), 2 g of Dowfax 2A1, 2 g of sodium peroxodisulfate and 480 g of water. In the main polymerization the monomer emulsion was supplied to the reactor as a feed over 3 1/2 hours and then polymerization was completed at the polymerization temperature of 80°C for one hour. The resulting copolymer dispersion had a solids content of 51% and a pH of 3.4. It had a residual monomer content of 5726 ppm of n-butyl acrylate and 449 ppm of styrene.

Aftertreatment in accordance with the invention: for the aftertreatment, iron(II) sulfate solution (0.01%, based on the overall amount of monomer used to prepare the polymer dispersion) was added to the polymer dispersion, and the pH was adjusted to 7 with sodium hydroxide solution. Then the two redox components [a) a 20% strength aqueous solution of hydrogen peroxide as oxidizing agent and b) a 30% strength aqueous solution of tartaric acid as reducing agent] were metered separately at 85°C into the polymer dispersion at a rate of 10 ml per hour. After three hours of feeding in both redox components, a reduction in the residual monomer content to 63 ppm of n-butyl acrylate (99% reduction based on the initial value) and 5 ppm of styrene (99% reduction based on the initial value) was achieved.

30

Example 2

An aqueous polymer dispersion was prepared by free-radical main polymerization using 0.3 g of sodium persulfate and 0.4 g of ascorbic acid and 0.01 g of iron(II) sulfate from a mixture with the following composition:

440 g of n-butyl acrylate, 50 g of acrylonitrile, 13 g of acrylic acid, 2.5 g of sodium hydroxide solution (25% strength in water), 10 g of emulsifier Em1, 13 g of emulsifier Em2 and 980 g of water. Emulsifier Em1 was a 20% strength solution of an octylphenol ethoxylated with 25 mol of ethylene oxide. Emulsifier Em2 was a neutralized and sulfated nonylphenol ethoxylated with 25 mol of ethylene oxide.

45

8

The polymer dispersion prepared by feeding in the monomer emulsion for 3.5 hours and subsequent reaction at the polymerization temperature of 85°C for one hour had a solids content of 54% and a residual monomer content of 9609 ppm of n-butyl acrylate and 360 ppm of acrylonitrile. The pH was 7.

Aftertreatment in accordance with the invention: for the postpolymerization (chemical deodorization) the two redox components - a) a 10% strength aqueous solution of hydrogen peroxide and b) a 22% strength aqueous solution of tartaric acid - were metered separately at a rate of 10 ml/hour each, at a pH of 7 and at 85°C into the 1.8×10^{-4} mol/l iron(II) sulfate-containing polymer dispersion. After 3 hours of feeding the two components a reduction in the residual monomer content to 47 ppm of n-butyl acrylate (99.5% reduction based on the initial value) and 5 ppm of acrylonitrile (98.6% reduction based on the initial value) was found.

Example 3

Free-radical main polymerization with sodium peroxodisulfate as initiator was used to convert a mixture comprising butadiene, styrene, acrylic acid, emulsifier and water into an aqueous polymer dispersion having a residual monomer content of 1533 ppm of styrene.

Aftertreatment in accordance with the invention: for the aftertreatment the two redox components [a) a 10% strength aqueous solution of hydrogen peroxide and b) a 22% strength aqueous solution of tartaric acid] were metered at a rate of 10 ml/hour each, at a pH of 7 and at 85°C into the 1.8×10^{-4} mol/l iron(II) sulfate-containing polymer dispersion. After 3 hours of feeding the two components a reduction in the residual monomer styrene to 5 ppm (99.7% reduction based on the initial value) was achieved. The residual amount of acrylic acid was below the detection limit (< 10 ppm).

40

45

We claim:

- 5 1. A process for reducing the amount of residual monomer in aqueous polymer dispersions by aftertreatment with an initiator system, which comprises conducting the aftertreatment in the aqueous polymer dispersion with the addition of an initiator system which essentially comprises
- 10 a) from 0.01 to 5% by weight, based on the overall amount of monomer used to prepare the polymer dispersion, of
- a1) a compound R^1-OO-R^2 ,
- 15 where R^1 and R^2 are hydrogen, a C_1-C_8 -alkyl or a C_6-C_{12} -aryl and are identical or different, with the proviso that at least one of R^1 and R^2 is hydrogen, and/or
- 20 a2) a compound which in aqueous medium releases hydrogen peroxide, and
- b) from 0.01 to 30% by weight, based on the overall amount of monomer used to prepare the polymer dispersion, of an organic α -hydroxy carboxylic acid, which contains no polymerizable, olefinically unsaturated C-C double bond, or of a salt thereof, and
- 25 c) from 0 to 1000 ppm, based on the overall amount of monomer used to prepare the polymer dispersion, of a multivalent metal ion which is able to change its valence state.
- 30
- 35 2. A process as claimed in claim 1, wherein all or some of the compound b) is replaced by a salt thereof.
3. A process as claimed in claim 1, wherein component a) is hydrogen peroxide.
- 40 4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the hydroxyl of the α -hydroxy carboxylic acid is part of a hydroxymethine group (CH(OH)).
- 45 5. A process as claimed in claim 4, wherein the α -hydroxy carboxylic acid is tartaric acid or a salt thereof.

2

6. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein multivalent metal ions used are Fe^{2+} or Mn^{2+} ions.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Abstract

5 A process is described for effectively reducing the residual
monomer content of an aqueous polymer dispersion by
aftertreatment at atmospheric pressure or above with an initiator
system comprising a) a hydroperoxide, hydrogen peroxide or a
peracid, and b) an α -hydroxy carboxylic acid, such as tartaric
10 acid, or with a salt thereof.

15

20

25

30

35

40

45

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

| | | |
|---|---|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/38212-PCT | WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5 | |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP 98/ 04055 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 01/07/1998 | (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/1997 |
| Anmelder L. BRÜGGEMANN KG et al. | | |

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nichtrecherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
2. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).
3. ☐ In der internationalen Anmeldung ist ein **Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt.
 - ☐ das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde.
 - ☐ das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde,
 - ☐ dem jedoch keine Erklärung beigelegt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.
 - ☐ das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**
 - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt.
5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**
 - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:
Abb. Nr. — ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen ☐ keine der Abb.
 - ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
 - ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C313/04 C08F2/22 C09C1/42 C09D9/00 D06L3/10
D21C9/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C C08F C09C C09D D06L D21C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|---------------------|
| X | DE 12 40 035 B (L. BRÜGGEMANN) 11. Mai 1967 siehe das ganze Dokument --- | 1-4, 7-9, 20, 22 |
| X | DE 195 10 278 A (L. BRÜGGEMANN) 28. September 1995 siehe Seite 3, Spalte 33 - Spalte 59; Ansprüche --- | 1-4, 7, 20, 22 |
| X | M. MULLIEZ, ET AL.: "Synthèse d'alpha-hydroxysulfates" TETRAHEDRON, Bd. 49, Nr. 12, März 1993, Seiten 2469-2476, XP002029797 OXFORD, GB siehe Verbindungen 1b, 1d, 1e --- -/-- | 1-4, 7-9 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Oktober 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | DE 841 912 C (BASF) 19. Juni 1952 siehe Beispiel 3 --- | 1-4,7 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 180 (C-293), 25. Juli 1985 & JP 60 049068 A (MITSUBISHI ENPITSU, ET AL.), 18. März 1985 siehe Zusammenfassung --- | 1-4,7,20 |
| X | J.R. NOOI, ET AL.: "Reactions of photoexcited SO ₂ ; preparation of alpha-substituted alkanesulphinic acids" TETRAHEDRON LETTERS, Nr. 29, Juni 1970, Seiten 2531-2534, XP002081713 OXFORD, GB siehe Tabelle 1 --- | 1-4,7 |
| A | GB 758 150 A (INTERNATIONAL LATEX) 3. Oktober 1956 siehe Seite 2, Spalte 99 - Spalte 105; Anspruch 1 --- | 1,20,21 |
| A | DE 27 45 274 A (ENGLISH CLAYS LOVERING POCHIN) 13. April 1978 siehe Seite 5 - Seite 6 --- | 1,20,22 |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 8, 22. Februar 1982 Columbus, Ohio, US; abstract no. 54156f, Seite 113; XP002081714 siehe Zusammenfassung & SU 870 538 B (ALL-UNION SCI.-IND. ENTERPRISES OF THE CELLULOSE-PAPER INDUSTRY, PERM) 7. Oktober 1981 --- | 1,20 |
| A | DE 11 95 742 B (FARBENWERKE BAYER) 1. Juli 1965 siehe Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 2, Zeile 21 ----- | 1,20 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04055

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|--|
| DE 1240035 | B | NONE | |
| DE 19510278 | A | 28-09-1995 | NONE |
| DE 841912 | C | NONE | |
| GB 758150 | A | NONE | |
| DE 2745274 | A | 13-04-1978 | GB 1585122 A 25-02-1981 CA 1090833 A 02-12-1980 FR 2367106 A 05-05-1978 US 4186027 A 29-01-1980 |
| DE 1195742 | B | NONE | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/04055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C313/04 C08F2/22 C09C1/42 C09D9/00 D06L3/10
D21C9/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C08F C09C C09D D06L D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | DE 12 40 035 B (L. BRÜGGEMANN) 11 May 1967 see the whole document --- | 1-4, 7-9, 20, 22 |
| X | DE 195 10 278 A (L. BRÜGGEMANN) 28 September 1995 see page 3, column 33 - column 59; claims --- | 1-4, 7, 20, 22 |
| X | M. MULLIEZ, ET AL.: "Synthèse d'alpha-hydroxysulfonates" TETRAHEDRON. vol. 49, no. 12, March 1993, pages 2469-2476, XP002029797 OXFORD, GB see compounds 1b, 1d, 1e --- | 1-4, 7-9 |
| X | DE 841 912 C (BASF) 19 June 1952 see example 3 --- | 1-4, 7 |
| | -/- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

| | |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
| 22 October 1998 | 05/11/1998 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer English, R |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/04055

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 180 (C-293), 25 July 1985 & JP 60 049068 A (MITSUBISHI ENPITSU, ET AL.), 18 March 1985 see abstract --- | 1-4,7,20 |
| X | J.R. NOOI, ET AL.: "Reactions of photoexcited SO ₂ ; preparation of alpha-substituted alkanesulphinic acids" TETRAHEDRON LETTERS, no. 29, June 1970, pages 2531-2534, XP002081713 OXFORD, GB see table 1 --- | 1-4,7 |
| A | GB 758 150 A (INTERNATIONAL LATEX) 3 October 1956 see page 2, column 99 - column 105; claim 1 --- | 1,20,21 |
| A | DE 27 45 274 A (ENGLISH CLAYS LOVERING POCHIN) 13 April 1978 see page 5 - page 6 --- | 1,20,22 |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 8, 22 February 1982 Columbus, Ohio, US; abstract no. 54156f, page 113; XP002081714 see abstract & SU 870 538 B (ALL-UNION SCI.-IND. ENTERPRISES OF THE CELLULOSE-PAPER INDUSTRY, PERM) 7 October 1981 --- | 1,20 |
| A | DE 11 95 742 B (FARBENWERKE BAYER) 1 July 1965 see column 1, line 1 - column 2, line 21 ----- | 1,20 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/EP 98/04055

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|--|
| DE 1240035 | B | NONE | |
| DE 19510278 | A | 28-09-1995 | NONE |
| DE 841912 | C | NONE | |
| GB 758150 | A | NONE | |
| DE 2745274 | A | 13-04-1978 | GB 1585122 A 25-02-1981 CA 1090833 A 02-12-1980 FR 2367106 A 05-05-1978 US 4186027 A 29-01-1980 |
| DE 1195742 | B | NONE | |

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|---|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C07C 313/04, C08F 2/22, C09C 1/42, C09D 9/00, D06L 3/10, D21C 9/10 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/18067 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. April 1999 (15.04.99) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04055 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Juli 1998 (01.07.98) (30) Prioritätsdaten: 197 43 759.1 2. Oktober 1997 (02.10.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): L. BRÜGGEMANN KG [DE/DE]; Salzstrasse 123-131, D-74076 Heilbronn (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERGHOFER, Josef [DE/DE]; Derfflingerstrasse 15, D-74080 Heilbronn (DE). ROTHMANN, Harry [DE/DE]; Tulpenstrasse 28 a, D-74915 Daisbach (DE). (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Postfach 86 06 49, D-81633 München (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, HR, HU, IL, JP, KR, LT, LV, NO, PL, RO, RU, SG, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |
| (54) Title: SULPHINIC ACID DERIVATIVES, METHOD FOR PRODUCING THEM, AND THEIR USE (54) Bezeichnung: SULFINSÄUREDERIVATE UND DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG | | | |
| <div style="text-align: center;">$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{MO}-\text{S}-\text{C}-\text{R}^2 \\ \\ \text{R}^3 \end{array} \quad (I)$</div> | | | |
| (57) Abstract <p>The invention relates to sulphinic acid derivatives of formula (I) wherein the substituents have the meanings given in the Description. The inventive sulphinic acid compounds can be used as reducing agents which do not release formaldehyde.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft Sulfinsäureverbindungen der Formel (I), worin die Substituenten die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen besitzen. Die erfindungsgemäßen Sulfinsäureverbindungen sind als Reduktionsmittel brauchbar, welche keinen Formaldehyd abspalten.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | | | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | ML | Mali | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MN | Mongolei | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MR | Mauretanien | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MW | Malawi | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | MX | Mexiko | | |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CM | Kamerun | | | PL | Polen | | |
| CN | China | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CU | Kuba | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CZ | Tschechische Republik | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| DE | Deutschland | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DK | Dänemark | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| EE | Estland | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

Sulfinsäurederivate und deren Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft Sulfinsäurederivate und deren Herstellung und Verwendungen in verschiedenen Einsatzgebieten.

5

Bekanntlich handelt es sich bei der Sulfinsäure, H_2SO_2 , um eines der stärksten bekannten Reduktionsmittel. Die freie Sulfinsäure ist nicht stabil. Dementsprechend kommt sie nur in Form ihrer stabilen und entsprechend handhabbaren Derivate in den Handel.

10

Bis heute haben folgende Sulfinsäurederivate wirtschaftliche Bedeutung erlangt:

1. Natriumdithionit (Faserbleiche in der Papierherstellung, Küpen-
färbung und Textilbleiche, Mineralbleiche, Schwermetallreduktion
in Industrieabwässern)
2. Natriumformaldehydsulfoxylat-Dihydrat (Textilätzdruck, Textilbleiche, Redox-Cokatalysator in der Emulsionspolymerisation, Schwermetallreduktion, Pharmazie)
3. Formamidinsulfinsäure (Faserbleiche in der Papierherstellung, Textilbleiche)
4. Zinkformaldehydsulfoxylat (Textildruck und Textilbleiche)

25

30

35

40

Alle oben genannten Sulfinsäurederivate werden in Form wässriger Lösungen oder Dispersionen angewandt. In wässrigen Medien sind das Natriumdithionit und das Alkali-formamidinsulfinat - die freie Formamidinsulfinsäure ist sehr schlecht wasserlöslich und besitzt in ihrer Säureform nur eine sehr geringe Reduktionswirkung - nur kurzzeitig stabil. Dafür zeigen sie bereits bei Raumtemperatur ein hervorragendes Reduktionsvermögen bzw. eine hervorragende Bleichwirkung auf Faserstoffe. Wässrige Zubereitungen des Natriumformaldehydsulfoxylates und des Zinkformaldehydsulfoxylates sind bei Raumtemperatur monatelang stabil. Dafür entfalten beide Formaldehydsulfoxylate ihre eigentliche Reduktionswirkung erst bei Temperaturen oberhalb 90° Celsius. In stark alkalischen oder sauren Medien oder in Gegenwart entsprechend starker Oxidationsmittel reduzieren beide Formaldehydsulfoxylate natürlich auch bei niedrigeren Temperaturen als 90°C. Diese besondere Eigenschaft der Formaldehydsulfoxylate, nämlich bei Temperaturen zwischen 5°C und 90°C eine sehr gleichmäßige und gut kontrollierbare Reduktionswirkung zu entfalten, macht man sich in der radikalisch initiierten

ten Emulsionspolymerisation zu Nutze. Dabei werden die Formaldehydsulfoxylate in verschiedenen Emulsionspolymerisationssystemen eingesetzt. Im Fall der Kalt-SBR (Styrol-Butadien-Kautschuk)-Erzeugung wird die Polymerisation mit organischen Peroxiden initiiert. Bei der niedrigen Polymerisationstemperatur von ca. 5°C zerfallen die organischen Peroxide jedoch nicht in die benötigten Radikale. Die Peroxidspaltung muß durch katalytische Mengen von Eisen(II)salzen eingeleitet werden. Das Eisen in der Oxidationsstufe zwei wird dabei in die Oxidationsstufe drei überführt, in welcher es für die Peroxidspaltung nicht mehr geeignet ist. Mit Hilfe des Formaldehydsulfoxylates werden die Eisen(III)-Ionen wieder zu Eisen(II)-Ionen reduziert - die Peroxidspaltung und die Radikalinitiation laufen weiter. In anderen Emulsionspolymerisationssystemen werden Peroxidverbindungen, wie Wasserstoffperoxid oder Peroxodisulfat, als Radikalbildner verwendet. Um die Radikalbildungsrate zu erhöhen, setzt man wiederum Reduktionsmittel ein. Als Beispiel seien genannt Formaldehydsulfoxylate, Bisulfite, Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure und Natriumerythrobat. Die Formaldehydsulfoxylate, insbesondere das Natriumformaldehydsulfoxylat, haben sich als besonders effektive und preisgünstige Reduktionsmittel bewährt. Während des Reduktionsvorganges spalten die Formaldehydsulfoxylate jedoch Formaldehyd ab. Kunststoffe oder Polymerdispersionen, die keinen Formaldehyd enthalten dürfen, werden entweder mit Bisulfiten, Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure oder Natriumerythrobat polymerisiert. Da es sich bei den formaldehydfreien Reduktionsmitteln um schwachere Reduktionsmittel handelt, muß man im Vergleich zu Formaldehydsulfoxylaten den Nachteil der unvollständigeren Polymerisation in Kauf nehmen. Außerdem führt der Einsatz der Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure und des Natriumerythrobates zu einer unerwünschten Vergilbung des Polymerisates.

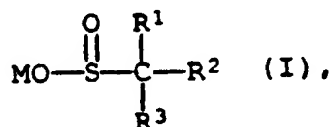
30

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Sulfinsäurederivate zur Verfügung zu stellen, deren chemische Eigenschaften möglichst ähnlich denen der Formaldehydsulfoxylate sind, die aber während und nach der Anwendung kein Formaldehyd abspalten.

35

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird durch Sulfinsäurederivate der unten näher bezeichneten Art.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Sulfinsäureverbindungen der allgemeinen Formel (I):



worin

M für ein Wasserstoffatom, ein Ammoniumion, ein einwertiges Metallion oder ein Äquivalent eines zweiwertigen Metallions der Gruppen Ia, IIa, IIb, IVa oder VIIIB des Periodensystems steht;

R¹ für OH oder NR⁴R⁵ steht, wobei R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₆-Alkyl stehen;

R² für H oder eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe steht, wobei diese Gruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₆-Alkyl, OH, O-C₁-C₆-Alkyl, Halogen und CF₃; und

R³ für COOM, SO₃M, COR⁴, CONR⁴R⁵ oder COOR⁴ steht, wobei M, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen oder, wenn R² für Aryl steht, das gegebenenfalls wie oben angegeben substituiert sein kann, R³ auch für H steht,

und die Salze davon.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besitzen die nachfolgend aufgeführten Ausdrücke folgende Bedeutungen:

Alkyl steht für geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen, die vorzugsweise 1 - 6, insbesondere 1 - 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele für Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, n-Hexyl etc.

Entsprechendes gilt für die Alkylgruppen in O-Alkyl.

Alkenyl steht für geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppen, die vorzugsweise 3 - 8 Kohlenstoffatome, insbesondere 3 - 6 Kohlenstoffatome aufweisen. Eine bevorzugte Alkenylgruppe ist die Allylgruppe.

Cycloalkyl steht insbesondere für C₃-C₆-Cycloalkyl, wobei Cyclopentyl und Cyclohexyl besonders bevorzugt sind.

Aryl (auch in Aralkyl) steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl.

Wenn der Arylrest für eine Phenylgruppe steht und substituiert ist, so weist er vorzugsweise zwei Substituenten auf. Diese sind insbesondere in 2- und/oder 4-Stellung vorhanden.

5 Halogen steht für F, Cl, Br und I, vorzugsweise für Cl und Br.

M steht vorzugsweise für ein Ammonium-, Alkalimetall- oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions. Geeignete Alkalimetallionen sind insbesondere Natrium- und Kaliumionen, geeignete Erdalkalimetall-
10 ionen sind vor allem Magnesium- und Calciumionen.

R¹ steht vorzugsweise für eine Hydroxy- oder Aminogruppe.

R² steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder
15 Arylgruppe, die wie oben substituiert sein kann. Vorzugsweise weist sie einen oder zwei Hydroxy- und/oder Alkoxy substituenten auf.

R³ steht vorzugsweise entweder für COOM oder COOR⁴ (M und R⁴ besitzen die oben angegebenen Bedeutungen) oder, wenn R² für Aryl steht, das
20 wie oben angegeben substituiert sein kann, auch für ein Wasserstoffatom.

Eine bevorzugte Ausführungsform sind Verbindungen der Formel (I),
worin

25 M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht;

R¹ für eine Hydroxy- oder Aminogruppe steht; R² für H oder Alkyl steht;
und

R³ für COOM oder COOR⁴ steht, wobei M für H, ein Alkalimetallion oder
30 ein Äquivalent eines Erdalkalimetallions steht und R⁴ für C₁-C₆-Alkyl steht.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind Verbindungen der Formel
(I),

35 worin

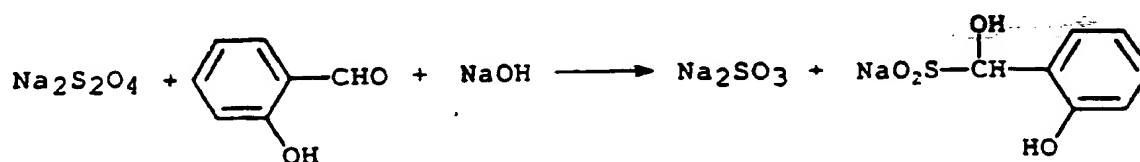
M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht;

R¹ für eine Hydroxy- oder Aminogruppe steht;

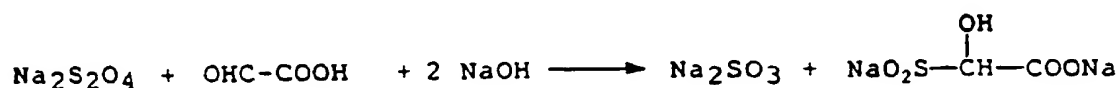
R² für gegebenenfalls wie oben angegeben substituiertes Aryl, insbesondere für Hydroxyphenyl oder C₁-C₄-Alkoxyphenyl, steht; und
40

R³ für ein Wasserstoffatom steht.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt ausgehend von Dithionitsalzen. Zweckmäßigerweise verwendet man ein Salz mit einem Kation, das auch in den Sulfinsäureverbindungen erwünscht ist. Die Dithionitsalze werden durch Herstellung derjenigen Verbindungen, bei denen R² einen gegebenenfalls substituierten Arylrest und R³ für ein Wasserstoffatom steht, mit dem entsprechenden aromatischen Aldehyd umgesetzt. Diese Umsetzung läßt sich am Beispiel von Natriumdithionit und 2-Hydroxybenzaldehyd durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulichen:



Die Herstellung aller anderen Verbindungen der Formel M erfolgt durch Umsetzung der Dithionitsalze mit der entsprechenden 1, 2-Dicarbo nylverbindung bzw. einem Sulfonsäureäquivalent davon. Als 1, 2-Dicarbo nylverbindung verwendet man insbesondere Glyoxylsäure oder die entsprechenden Ketoverbindungen sowie deren Ester. Die Umsetzung läßt sich anhand der nachfolgenden Reaktionsgleichung am Beispiel von Natriumdithionit und Glyoxylsäure veranschaulichen:



Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen in wäßrigem Medium in Anwesenheit einer Base. Das wäßrige Medium kann auch wasserlösliche organische Lösungsmittel umfassen, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol etc. Als Basen sind insbesondere Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide brauchbar. Im allgemeinen erfolgt die Umsetzung bei Umgebungstemperatur, Erhitzen des Reaktionsgemisches ist in der Regel nicht erforderlich, weil die Reaktion exotherm ist. Das gewünschte Produkt fällt im allgemeinen aus dem Reaktionsgemisch aus oder kann durch Zugabe polarer, wasserlöslicher organischer Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Aceton etc., ausgefällt werden. Das erhaltene Produkt liegt in Form des Salzes vor, das gewünschtenfalls durch Ansäuern oder Behandlung mit einem sauren Ionenaustauscher in die freie Sulfinsäure überführt werden kann.

Außerdem fällt das Produkt im allgemeinen im Gemisch mit dem entsprechenden Metallsulfit an. In vielen Fällen enthält das Gemisch auch die entsprechende Sulfonsäure sowie Kristallwasser. Die erfindungsgemäßen
5 Verbindungen können von den begleitenden Bestandteilen in üblicher Weise abgetrennt werden, beispielsweise durch Umkristallisation aus Wasser oder wäßrigem Alkohol.

Für die Anwendung in der Praxis ist es nicht erforderlich, die beglei-
10 tenden Bestandteile abzutrennen. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen durch diese begleitenden Bestandteile sogar noch gesteigert wird. Gegenstand der Erfindung sind daher auch die entsprechenden Gemische mit den erwähnten Bestandteilen. Das Metallsulfit kann dabei in einem Anteil bis zu 40 % und die
15 Sulfonsäure in einem Anteil bis zu 60 % enthalten sein. Der Wassergehalt kann bis zu 30 % betragen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Reduktionsmittel, deren reduzierende Wirkung derjenigen der Formaldehydsulfoxylate vergleichbar
20 ist. Sie besitzen aber den Vorteil, vor, während und nach der Anwendung keinen Formaldehyd abzuspalten. Die erfindungsgemäßen Verbindungen finden daher bevorzugt auf solchen Gebieten Anwendung, bei denen die Entwicklung von Formaldehyd unerwünscht ist. Beispielsweise sind sie als Reduktionsmittel im Textildruck, insbesondere im Textilätz-
25 druck, in der Textilbleiche oder der Küpenfärbung, oder als Reduktionsmittel zum Bleichen von Mineralstoffen, wie Kaolin etc., und Fasern, beispielsweise Zellulosefasern, brauchbar. Vorzugsweise werden sie jedoch als Co-Katalysator in der Emulsionspolymerisation zusammen mit peroxidischen Initiatoren eingesetzt, um die Durchführung der Po-
30 lymerisation bei niedrigerer Temperatur zu ermöglichen. Gewünschtenfalls können die Sulfinsäuren zu diesem Zweck auch zusammen mit oxidierbaren Metallionen, wie Fe^{2+} , Mn^{2+} etc., eingesetzt werden. Zweckmäßigerweise verwendet man diese Metallionen dann als Gegenionen zu den Sulfinsäureverbindungen, d.h. $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Mn^{2+} etc.

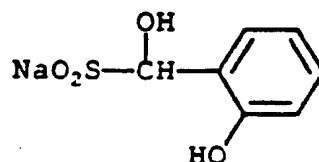
35

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen im allgemeinen zusammen mit üblichen Zusatz- und Hilfsstoffen formuliert. Eine besondere Beschränkung in dieser Hinsicht besteht nicht, es dürfen lediglich keine reduzierbaren Verbindungen herangezogen werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken. Die in den Beispielen vorhandenen Reinheitsangaben beziehen sich auf das angefallene kristallwasserhaltige Produkt, d.h. die Reinheit ist erheblich höher, wenn der Anteil des Kristallwassers berücksichtigt wird.

Beispiel 1

2-Hydroxyphenyl-hydroxymethylsulfinsäure, Natriumsalz



10

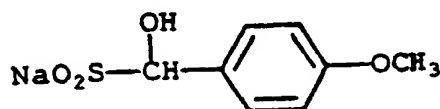
Zu einer wässrigen Lösung von 90 g handelsüblichen Natriumhydrosulfit (Natriumdithionit) gab man 50 ml 2-Hydroxybenzaldehyd und 45 g 50%ige Natronlauge. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurde das entstandene Rohprodukt mit Methanol abgetrennt und aus Methanol-Ethanol-Wasser-Gemisch umkristallisiert. Das 2-Hydroxyphenyl-hydroxymethylsulfinsäure, Natriumsalz entstand mit einer Reinheit von 75,8%. Die Bestimmung des Sulfinsäuregehaltes erfolgte mittels Iodometrie. Die IR-spektroskopischen Daten (T-Transmission) lauten wie folgt:

15

3551.97 cm^{-1} (28.51 %T); 3175.96 cm^{-1} (19.45 %T); 2915.51 cm^{-1} (29.95 %T); 2747.10 cm^{-1} (34.58 %T); 1899.95 cm^{-1} (61.96 %T); 1682.34 cm^{-1} (44.77 %T); 1641.40 cm^{-1} (38.98 %T); 1594.46 cm^{-1} (32.49 %T); 1505.02 cm^{-1} (42.21 %T); 1455.65 cm^{-1} (17.74 %T); 1387.05 cm^{-1} (27.73 %T); 1330.41 cm^{-1} (40.37 %T); 1280.09 cm^{-1} (30.89 %T); 1244.74 cm^{-1} (23.14 %T); 1200.40 cm^{-1} (31.90 %T); 1155.73 cm^{-1} (30.12 %T); 1111.53 cm^{-1} (29.83 %T); 1098.58 cm^{-1} (32.10 %T); 1072.68 cm^{-1} (28.14 %T); 1030.15 cm^{-1} (16.57 %T); 995.68 cm^{-1} (16.40 %T); 957.46 cm^{-1} (16.83 %T); 872.69 cm^{-1} (43.53 %T); 846.84 cm^{-1} (42.51 %T); 801.62 cm^{-1} (40.51 %T); 762.15 cm^{-1} (28.82 %T); 744.61 cm^{-1} (21.25 %T); 659.92 cm^{-1} (26.13 %T); 629.31 cm^{-1} (30.85 %T); 588.96 cm^{-1} (26.78 %T); 561.45 cm^{-1} (41.13 %T); 496.95 cm^{-1} (30.36 %T).

20 Beispiel 2

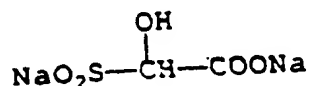
4-Methoxyphenyl-hydroxymethylsulfinsäure, Natriumsalz



Zu 90 g handelsüblichen Natriumhydrosulfits in wässriger Lösung gab man 63 g 4-Methoxybenzaldehyd und 45 g 50%ige wässrige Natronlauge. Durch Einengen der entstandenen Lösung fiel das Rohprodukt aus. Das Natriumsalz der Sulfinssäure erhielt man durch Kristallisation aus Me-
 5 chanol-Ethanol-Wasser-Gemisch mit einer Reinheit von 68%. Als Nebenbestandteil war das Natriumsalz der entsprechenden Sulfonsäure enthalten.

Beispiel 3

10 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz



Die Umsetzung von 358 g handelsüblichen Natriumhydrosulfits in 900 ml Wasser mit 268 g 50 %-iger Glyoxylsäure und 285 g 50%iger Natronlauge ergab das 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz mit einer
 15 Ausbeute von 95%. Das feste Rohprodukt enthielt 43% Sulfinssäure (ohne Hydratwasser). Durch Kristallisation aus Methanol-Ethanol-Wasser-Gemisch erhielt man das Hydrat der Sulfinssäure in schonen Kristallen. Die Bestimmung der schwefelhaltigen Bestandteile erfolgte durch Iodometrie. Die Sulfinssäure zeigt mit Indanthrenpapier eine Reaktion bei
 20 ca. 75°C.

Das IR-Spektrum zeigt folgende Peaks:

3588.57 cm⁻¹ (6.21 %T); 3485.05 cm⁻¹ (1.37 %T); 3339.44 cm⁻¹ (1.75 %T);
 2905.13 cm⁻¹ (38.46 %T); 2794.17 cm⁻¹ (42.39 %T); 2189.93 cm⁻¹ (54.06
 %T); 1662.54 cm⁻¹ (7.35 %T); 1613.92 cm⁻¹ (0.67 %T); 1417.54 cm⁻¹ (7.34
 10 %T); 1388.03 cm⁻¹ (8.65 %T); 1248.31 cm⁻¹ (3.95 %T); 1185.34 cm⁻¹
 (30.75 %T); 1153.96 cm⁻¹ (20.95 %T); 1103.16 cm⁻¹ (5.58 %T); 1027.04
 cm⁻¹ (2.61 %T); 968.33 cm⁻¹ (1.77 %T); 938.07 cm⁻¹ (26.60 %T); 847.72
 cm⁻¹ (23.10 %T); 717.14 cm⁻¹ (10.46 %T); 645.46 cm⁻¹ (14.88 %T); 541.36
 cm⁻¹ (9.25 %T); 491.77 cm⁻¹ (11.95 %T); 445.88 cm⁻¹ (19.23 %T).

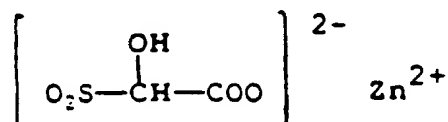
¹³C-Kernresonanz-Spektrum (63MHz):

δ (ppm): 93,8 (s) ; 177,7 (s)

25

Beispiel 4

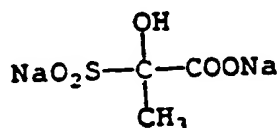
2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Zinksalz



Durch die Umsetzung von 33 g Zn-Staub in wässrigen Medium mit Schwefeldioxid erhielt man Zinkdithionit. Dieses wurde in-situ mit 136 g 50%iger Glyoxylsäure umgesetzt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurden 75 g ZnO zugegeben. Das im Filtrat enthaltene Rohprodukt wurde mit Methanol ausgefällt und setzte sich zusammen aus 20% Sulfin und 48% Sulfonsäure (Iodometrische Bestimmung).

Beispiel 5

2-Hydroxy-2-Sulfinatopropionsäure, Dinatriumsalz



10

Ausgehend von 89 g handelsüblichem Natriumhydrosulfit in Wasser erhielt man das Rohprodukt durch Umsetzung mit 40 g Brenztraubensäure und ca. 78 g 50%ige Natronlauge. Das Rohprodukt enthielt 40% Sulfin-säure und wurde aus Methanol-Ethanol-Wasser-Gemisch umkristallisiert. Der Gehalt wurde iodometrisch bestimmt. Als Nebenbestandteil enthalten

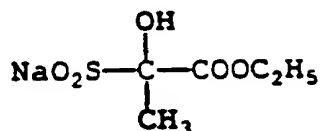
15 ist das entsprechende Sulfonsäure, Dinatriumsalz.

Die gefundenen IR-spektroskopischen Signale lauten wie folgt:

3484.66 cm^{-1} (6.25 %T); 2995.53 cm^{-1} (26.51 %T); 2758.93 cm^{-1} (32.54 %T); 1592.63 cm^{-1} (0.62 %T); 1456.02 cm^{-1} (16.06 %T); 1436.19 cm^{-1} (17.02 %T); 1397.00 cm^{-1} (4.77 %T); 1367.01 cm^{-1} (7.14 %T); 1190.80 cm^{-1} (2.49 %T); 1038.50 cm^{-1} (0.70 %T); 981.07 cm^{-1} (1.42 %T); 943.83 cm^{-1} (7.90 %T); 857.07 cm^{-1} (20.25 %T); 804.64 cm^{-1} (32.86 %T); 790.68 cm^{-1} (34.62 %T); 710.08 cm^{-1} (30.79 %T); 659.00 cm^{-1} (11.96 %T); 628.53 cm^{-1} (9.93 %T); 558.19 cm^{-1} (26.14 %T); 522.56 cm^{-1} (16.21 %T); 497.03 cm^{-1} (15.70 %T); 431.34 cm^{-1} (28.83 %T).

Beispiel 6

20 2-Hydroxy-2-sulfinatopropionsäureethylester, Natriumsalz



Nach Umsetzung von 90 g handelsüblichem Natriumhydrosulfit in wässriger Lösung mit 60 g Brenztraubensäureethylester und 39 g 50%iger Natronlauge fiel während der exothermen Reaktion das 2-Hydroxy-2-sulfinatopropionsäureethylester, Natriumsalz als Hydrat aus. Das abgetrennte und getrocknete Rohprodukt enthält 79% Sulfinsäure (ohne Kri-

25

stallwasser gerechnet).

Die Gehaltsbestimmungen erfolgten mittels Iodometrie. Die IR-spektroskopischen Signale lassen sich wie folgt zusammenfassen:

3501.08 cm^{-1} (12.01 %T); 3328.38 cm^{-1} (16.14 %T); 3003.23 cm^{-1} (51.87 %T); 2986.52 cm^{-1} (45.03 %T); 2940.61 cm^{-1} (54.87 %T); 1733.45 cm^{-1} (7.42 %T); 1663.31 cm^{-1} (48.05 %T); 1469.00 cm^{-1} (32.01 %T); 1402.22 cm^{-1} (42.89 %T); 1367.58 cm^{-1} (40.81 %T); 1298.47 cm^{-1} (43.49 %T); 1262.97 cm^{-1} (26.65 %T); 1190.27 cm^{-1} (10.52 %T); 1105.86 cm^{-1} (10.94 %T); 1038.98 cm^{-1} (6.62 %T); 1012.00 cm^{-1} (30.53 %T); 985.42 cm^{-1} (9.37 %T); 948.69 cm^{-1} (28.55 %T); 860.86 cm^{-1} (56.24 %T); 801.55 cm^{-1} (61.53 %T); 685.30 cm^{-1} (51.65 %T); 658.49 cm^{-1} (51.18 %T); 590.17 cm^{-1} (34.18 %T); 523.55 cm^{-1} (34.88 %T); 471.89 cm^{-1} (41.25 %T); 425.61 cm^{-1} (59.75 %T).

5 Beispiel 7

Für den Textilätzdruck auf schwarzem Stoff wurde eine Druckpaste folgender Formulierung ausgewählt.

Grundrezeptur der Druckpaste:

- 434 g Wasser
- 10 100 g Pottasche
- 6 g Verdickungsmittel KL 100 (carboxymethylierte Stärke)
- 40 g Lameprint IND8 (Guarether + Stärkeether)
- 14 g Glycerin
- 6 g Printogen (selbstemulgierbares Mineralöl)

15

600 g Grundrezeptur

20

Zu dieser Grundrezeptur wurde nun das formaldehydfreie Reduktionsmittel entsprechend Beispiel 3 bzw. Natriumformaldehydsulfoxylat für die Vergleichsmischung gegeben.

Mischung 1

600 g Grundrezeptur
213 g 2-Hydroxy-2-sulfinato-
essigsäure, Dinatriumsalz ent-
sprechend Beispiel 3
(Rohprodukt)

Vergleichs-mischung

600 g Grundrezeptur
107 g Natriumformaldehydsulfoxylat

Die so hergestellten Mischungen wurden dann auf den schwarzen Stoff nebeneinander aufgebracht und im Trockenschrank getrocknet. Anschlie-
25 ßend wurde der Stoff bei 102°C 10 Minuten gedämpft. Hierbei erfolgte die Reduktion des Farbstoffes. Durch gründliches Auswaschen des Stof-

fes wurden Reste von Verdickungsmittel und anderen Chemikalien entfernt und der ungefärbte Stoff zeigte sich an den Stellen, wo zuvor das Reduktionsmittel aufgetragen wurde.

- 5 Es ist ersichtlich, daß der Ätzdruck gut funktioniert hat. Das Auswaschen der Zubereitungen machte keinerlei Probleme. 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Dinatriumsalz kann somit nach der gängigen Technologie im Textilätzdruck eingesetzt werden. Die Ergebnisse der Ätzdrucke sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

10 Tabelle 1:

| | Weißgrad R457 | Mischung 1 | Vergleichs- mischung |
|----|------------------|------------|-------------------------|
| 15 | 1. Messung | 69,55 | 71,40 |
| | 2. Messung | 70,24 | 70,73 |
| | 1. Gelbwert | 9,83 | 8,91 |
| | 2. Gelbwert | 9,51 | 9,05 |

Beispiel 8

20 Bleichung von Kaolin

Die Ausgangskonzentration des Kaolins betrug 250 g/l. Die Slurry hatte einen pH-Wert von 6, 5. Nachdem die Kaolinsuspension mit einem Rührer 30 Minuten homogenisiert worden war, wurde der pH-Wert mit halbkonzentrierter Schwefelsäure auf 2,5 eingestellt.

25

Die Zugabe von 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz entsprechend Beispiel 3 und Natriumformaldehydsulfoxylat erfolgte als 10%-ige Lösung und wurde auf den Feststoffgehalt der Kaolinsuspension bezogen (siehe Tabelle 2).

30

Reaktionsbedingungen:

Temperatur: Raumtemperatur
pH-Wert: 2,5
Umsetzungsdauer: 2 Stunden

35

Tabelle 2:

| Kaolintyp | Einsatz- menge [%atro] | Ausgangs- weiße [%] R 457 | Endweiße [%] R 457 | Farbton R 457 | Sättigung R 457 |
|-----------|---|---------------------------------|--------------------------|------------------|--------------------|
| A | 0,45 2-Hydroxy-2- sulfinatoes- sigsäure, Dinatrium- salz ent- sprechend Beispiel 3 | 73,4 | 76,8 | 1,51 | 0,46 |
| A | 0,3 Natriumform- aldehydsulf- oxylat | 73,4 | 74,5 | 1,59 | 0,61 |
| B* | 0,3 2-Hydroxy-2- sulfinatoes- sigsäure, Dinatrium- salz ent- sprechend Beispiel 3 | 79,5 | 82,5 | 1,02 | 0,34 |
| B | 0,3 Natriumform- aldehydsulf- oxylat | 79,5 | 79,7 | 1,34 | 0,46 |

* Es wurde Natriumpyrophosphat als Komplexbildner zugesetzt

5

Die Zubereitung mit 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz zeigt gute Ergebnisse in der Kaolinbleiche. Im Vergleich zu Natriumformaldehydsulfoxylat reagierte die Zubereitung mit Hydroxyacetylsulfinsäure, Dinatriumsalz 3-4 mal schneller. Der Einsatz in der Mineralbleiche - insbesondere bei Kaolin - ist nach der gängigen Technologie möglich.

10

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

- 400 g Wasser, 286 g einer 10%-igen wäßrigen Lösung von Airvol 205 (Polyvinylalkohol zu 88 % hydrolysiert; DP = 500; hergestellt von Air Products and Chemicals, Inc.), 286 g einer 10%-igen wäßrigen Lösung von Airvol 107 (Polyvinylalkohol zu 98 % hydrolysiert; DP = 500; hergestellt von Air Products and Chemicals, Inc.) und 47 g Igepal CO-887 (Nichtionisches Tensid, hergestellt von Rhone-Poulenc, Inc. ; 70 %-ige wäßrige Lösung von Igepal CO-880 enthält ca. 30 mol Ethylenoxid) wurden in einen 3,8 Liter fassenden Druckreaktor gegeben und mit 4,8 g einer 1%-igen wäßrigen Eisen(II)-sulfatlösung vermischt. Die Reaktionsmischung wurde mit 1,75 g einer 50%-igen Phosphorsäurelösung auf pH 3,3 eingestellt. Anschließend wurden 1710 g Vinylacetat-Monomer zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde bei 900 U/min gerührt und auf 35°C erwärmt. Im Folgenden wurden 200 g gasförmiges Ethylen mit einem Druck bis zu 20,4 atm eingeleitet. Im Weiteren wurden 5,7 g einer 10%-igen wäßrigen Lösung von Isoascorbinsäure (pH = 4) folgender Zusammensetzung:
- 270 g Wasser
30 g Isoascorbinsäure
- 0,8 g 29%-ige Ammoniumhydroxidlösung, zugegeben. Die Polymerisation wurde mit insgesamt 10 g einer 0,65%-igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung folgender Zusammensetzung:
- 589 g deionisiertes Wasser
11,1 g 35%-iges Wasserstoffperoxid, initiiert.
- Nach der Initiierung der Polymerisation wurden die verbleibenden 295,1 g der Amonium-Isoascorbat/Isoascorbinsäure-Lösung innerhalb von 4 Stunden zudosiert. Durch die Zugabe der restlichen 590,1 g 0,65%-iger Wasserstoffperoxidlösung wurde die Polymerisation so gesteuert, daß sich die Reaktionsmischung während eines Zeitraumes von 1 Stunde von 35°C auf 55°C erwärmte und daß die Reaktionsmischung anschließend während 3 Stunden auf 55°C gehalten werden konnte. Nach der Gesamtpolymerisation von 4 Stunden betrug der Gehalt an freiem Vinylacetat-Monomer noch 1,5%.
- Das Reaktionsgemisch wurde auf 35°C abgekühlt und zur Entgasung von überschüssigem Ethylen in einen drucklosen Reaktor überführt. Das in der Emulsion verbliebene freie Vinylacetatmonomer wurde durch die Zugabe von 20 g einer 10%-igen wäßrigen Isoascorbinsäurelösung und einer 3, 5%-igen Wasserstoffperoxidlösung nachpolymerisiert und dadurch auf einen Endgehalt unter 0,5% freies Vinylacetat-Monomer gedrückt. Der

pH-Wert der Polymeremulsion wurde mit einer 14 %-igen wäßrigen Ammoniumhydroxidlösung auf den gewünschten pH-Wert (siehe Tabelle 3) eingestellt. Die physikalischen Eigenschaften der Polymeremulsion (Latex) sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

5

Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

Die Emulsionspolymerisation entsprechend Beispiel 9 wurde wiederholt, und statt der Amonium-Isoascorbat/Isoascorbinsäure wurde eine wäßrige Lösung, bestehend aus 270 g Wasser und 22,1 g Natriumformaldehydsulfoxylat, verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

10

Beispiel 11 (Co-Katalysator in der Emulsionspolymerisation)

Die Emulsionpolymerisation entsprechend Beispiel 9 wurde wiederholt, und statt der Ammonium-Isoascorbat/Isoascorbinsäure wurde eine wäßrige Lösung, bestehend aus 270 g Wasser und 33 g Reduktionsmittel gemäß Beispiel 3 (Rohprodukt), verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

15

Tabelle 3

| Parameter der erhaltenen Latices | Beispiel 9 (Vergleich) | Beispiel 10 (Vergleich) | Beispiel 11 (Erfindung) |
|--|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Aussehen | leicht gelblich | milchig weiß | milchig weiß |
| Feststoffgehalt [%] | 62,1 | 63,4 | 63,2 |
| pH-Wert | 6,5 | 6,0 | 6,2 |
| Viskosität [Pa·s] (60 U/min; 25 °C) | 440 | 380 | 560 |
| Tg (Polymer) [°C] | +5 | +4 | +7 |
| freies Formaldehyd [ppm] | - | 130 | - |

20

Beispiel 12

Holzschliffbleiche

Bedingungen bei der Holzschliffbleiche:

Stoffdichte: 5,4 %

25 Bleichtemperatur: 75°C

Bleichmittelzugabe: 0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1,0 % Bleichmittel
atro (bez. auf Trockengewicht)

Bleichdauer: 30 Minuten

- 5 Zur Bleiche wurden jeweils 100 g Holzschliff in Polyethylen-Beutel eingewogen. Für die Bleichmittelzugabe wurden wäßrige Lösungen hergestellt (1 ml dieser Lösungen enthielt je 0,2 % Bleichmittel atro). Nach dem Zupipettieren der Bleichmittellösung wurden die Beutel sofort verknotet, die Durchmischung erfolgte durch Kneten der geschlossenen
10 Beutel. Die Bleichtemperatur wurde mit einem Thermostat (Wasserbad) geregelt.

- Nach der erforderlichen Bleichdauer wurde der Stoffbrei in Meßbecher überführt und der pH-Wert nach der Bleiche gemessen. Anschließend wurde
15 de mit Leitungswasser auf 300 ml aufgefüllt und durch Umrühren der Stoffbrei homogenisiert. Die Blattbildung wurde mit Hilfe eines üblichen Nutschen-Blattbildners unter Verwendung des gesamten Stoffbreis durchgeführt. Die erhaltenen Blätter wurden im Blattbildner 12 Minuten lang vakuumgetrocknet.

- 20 Von allen gebildeten Blättern wurde mit einem Weißgradmeßgerät (El-repho 2000 von Datacolor) der Weißgrad R457 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

| Bleich- mittel | Bleich- mittel- menge [%atro] | pH-Wert Anfang | pH-Wert Ende | Weiß- e | Weißgrad- gewinn ¹⁾ |
|-------------------|--|-------------------|-----------------|------------|-----------------------------------|
| | 0,0 | 6,4 | 6,3 | 65,1 | - |
| Natrium- | 0,2 | 6,4 | 6,2 | 66,6 | 1,5 |
| formalde- | 0,4 | 6,4 | 6,2 | 66,9 | 1,8 |
| hyd- | 0,6 | 6,4 | 6,2 | 67,0 | 1,9 |
| sulfoxylat | 0,8 | 6,4 | 6,2 | 67,3 | 2,2 |
| | 1,0 | 6,4 | 6,2 | 67,7 | 2,6 |
| 2-Hydroxy- | 0,0 | 6,5 | 6,4 | 65,7 | - |
| 2-sulfi- | | | | | |
| natoessig- | | | | | |
| säure, Di- | 0,2 | 6,5 | 6,4 | 66,7 | 1,0 |
| natrium- | 0,4 | 6,5 | 6,5 | 67,2 | 1,5 |
| salz ent- | 0,6 | 6,5 | 6,6 | 67,6 | 1,9 |
| sprechend | 0,8 | 6,5 | 6,6 | 68,0 | 2,3 |
| Beispiel 3 | 1,0 | 6,5 | 6,7 | 68,1 | 2,4 |

1) gegenüber unbehandeltem Holzschliff

Beispiel 13

5 Deinktstoffbleiche

Bedingungen bei der Deinktstoffbleiche:

Stoffdichte: 7,4 %

Bleichtemperatur: 75°C

Bleichmittelzugabe: 0, 2 / 0, 4 / 0, 6 / 0, 8 / 1, 0 % Bleichmittel

10 atro

Bleichdauer: 60 Minuten

Zur Bleiche wurden jeweils 70g Deinktstoff in Polyethylen-Beutel ein-
gewogen. Für die Bleichmittelzugabe wurden wäßrige Lösungen herge-
stellt (1 ml dieser Lösungen enthielt je 0,2 % Bleichmittel atro).
15 Nach dem Zupipettieren der Bleichmittellösung wurden die Beutel sofort
verknötet, die Durchmischung erfolgte durch Kneten der geschlossenen
Beutel. Die Bleichtemperatur wurde mit einem Thermostat (Wasserbad)
geregelt.

Nach der erforderlichen Bleichdauer wurde der Stoffbrei in Meßbecher überführt und der pH-Wert nach der Bleiche gemessen. Anschließend wurde mit Leitungswasser auf 300 ml aufgefüllt und durch Umrühren der Stoffbrei homogenisiert. Die Blattbildung wurde mit Hilfe eines üblichen Nutschen-Blattbildners unter Verwendung des gesamten Stoffbreis durchgeführt. Die erhaltenen Blätter wurden im Blattbildner 15 Minuten lang vakuumgetrocknet.

- 10 Von allen gebildeten Blättern wurde mit einem Weißgradmeßgerät (Elrepho 2000 von Datacolor) der Weißgrad R457 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

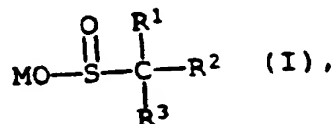
| Bleich- mittel | Bleich- mittel- menge [%atro] | pH-Wert Anfang | pH-Wert Ende | Weiß- e | Weißgrad- gewinn ¹⁾ |
|-------------------|--|-------------------|-----------------|------------|-----------------------------------|
| | 0,0 | 7,2 | 7,2 | 64,5 | - |
| Natrium- | 0,2 | 7,2 | 7,2 | 65,9 | 1,4 |
| formalde- | 0,4 | 7,2 | 7,3 | 66,3 | 1,8 |
| hyd- | 0,6 | 7,2 | 7,3 | 66,9 | 2,4 |
| sulfoxylat | 0,8 | 7,2 | 7,3 | 66,9 | 2,4 |
| | 1,0 | 7,2 | 7,4 | 67,0 | 2,5 |
| 2-Hydroxy- | 0,0 | 7,2 | 7,2 | 64,5 | - |
| 2-sulfi- | | | | | |
| natoessig- | | | | | |
| säure, Di- | 0,2 | 7,2 | 7,4 | 64,9 | 0,4 |
| natrium- | 0,4 | 7,2 | 7,4 | 66,0 | 1,5 |
| salz ent- | 0,6 | 7,2 | 7,4 | 66,2 | 1,7 |
| sprechend | 0,8 | 7,2 | 7,5 | 66,5 | 2,0 |
| Beispiel 3 | 1,0 | 7,2 | 7,5 | 66,3 | 1,8 |

15

1) gegenüber unbehandeltem Deinktstoff

Patentansprüche

1. Sulfinsäureverbindungen der allgemeinen Formel (I)



5 worin

M für ein Wasserstoffatom, ein Ammoniumion, ein einwertiges Metallion oder ein Äquivalent eines zweiwertigen Metallions der Gruppen Ia, IIa, IIb, IVa oder VIIb des Periodensystems steht;

10 R¹ für OH oder NR⁴R⁵ steht, wobei R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₆-Alkyl stehen;

R² für H oder eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe steht, wobei diese Gruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₆-Alkyl, OH, O-C₁-C₆-Alkyl, Halogen und CF₃; und

15 R³ für COOM, SO₃M, COR⁴, CONR⁴R⁵ oder COOR⁴ steht, wobei M, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, oder, wenn R² für Aryl steht, das gegebenenfalls wie oben angegeben substituiert sein kann, auch für H steht,

20

und die Salze davon.

2. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 1 der Formel (I),

worin

25 M für ein Ammonium- oder Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht.

3. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 1 oder 2 der Formel (I),

worin

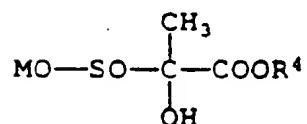
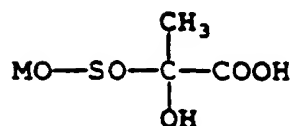
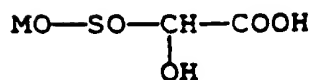
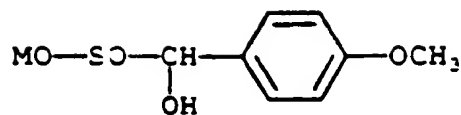
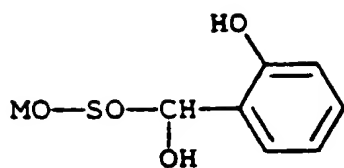
30 R¹ für OH oder NH₂ steht.

4. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 1 der Formel (I),

worin

35 R² für ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Arylgruppe steht, die einen oder zwei Hydroxy- oder Alkoxy substituenten aufweisen kann.

5. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 1 der Formel (I),
worin
R³ für COOM oder COOR⁴ steht, wobei M und R⁴ die in Anspruch 1
angegebenen Bedeutungen besitzen.
6. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 1 der Formel (I),
worin
M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalime-
tall- oder Zinkions steht;
R¹ für OH oder NH₂ steht;
R² für H oder Alkyl steht; und
R³ für COOM oder COOR⁴ steht, wobei M die angegebenen Bedeutungen
besitzt und R⁴ für H oder C₁-C₆-Alkyl steht.
7. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 4 der Formel (I),
worin
R² für Aryl steht, das ein oder zwei Hydroxy- oder Alkoxysubsti-
tuenten aufweisen kann; und
R³ für H steht.
8. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 7 der Formel (I),
worin
R² für Hydroxyphenyl oder C₁-C₄-Alkoxyphenyl steht.
9. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 1 der Formel (I),
worin
M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalime-
tall- oder Zinkions steht;
R¹ für OH oder NH₂ steht;
R² für Hydroxyphenyl oder C₁-C₄-Alkoxyphenyl steht; und
R³ für ein Wasserstoffatom steht.
10. Verbindungen der Formeln (M = Na, K, Mg, Ca, Zn):



($\text{R}^4 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$).

11. Gemisch einer Sulfinssäureverbindung nach einem der Ansprüche 1
5 10 mit der der Sulfinssäureverbindung entsprechenden Sulfonsäure
bzw. dem Salz davon und gegebenenfalls mit dem entsprechenden Sul-
fit.

12. Gemisch nach Anspruch 11 folgender Zusammensetzung:

10

| | |
|---|--------------|
| Verbindung der Formel (I) | 20-99 Gew.-% |
| Sulfonsäure entsprechend der Verbindung der Formel (I) | 0-60 Gew.-% |
| M_2SO_3 | 0-40 Gew.-% |

15

13. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

| | |
|--|--------------|
| 2-Hydroxyphenyl-hydroxymethylsulfinssäure, Natriumsalz: | 61-98 Gew.-% |
| 20 2-Hydroxyphenyl-hydroxymethylsulfonsäure, Natriumsalz: | 2-15 Gew.-% |
| Natriumsulfit: | 0-37 Gew.-% |

14. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

- 4-Methoxyphenyl-hydroxymethylsulfinssäure,
Natriumsalz: 60-98 Gew.-%
4-Methoxyphenyl-hydroxymethylsulfonsäure,
5 Natriumsalz: 2-15 Gew.-%
Natriumsulfit: 0-38 Gew.-%

15. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

- 10 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz: 40-73 Gew.-%
2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Dinatriumsalz: 2-7 Gew.-%
Natriumsulfit: 0-33 Gew.-%
Wasser: 5-30 Gew.-%

15 16. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

- 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Zinksalz: 20-70 Gew.-%
2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Zinksalz: 5-60 Gew.-%
Wasser: 5-30 Gew.-%.

20

17. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

- 2-Hydroxy-2-sulfinatopropionsäure, Dinatriumsalz: 38-70 Gew.-%
2-Hydroxy-2-sulfonatopropionsäure, Dinatriumsalz: 5-30 Gew.-%
25 Natriumsulfit: 0-33 Gew.-%
Wasser: 5-30 Gew.-%.

18. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

- 30 2-Hydroxy-2-sulfinatopropionsäureethylester,
Natriumsalz: 60-80 Gew.-%
2-Hydroxy-2-sulfonatopropionsäureethylester,
Natriumsalz: 0-5 Gew.-%
Natriumsulfit: 0-5 Gew.-%
35 Wasser: 5-20 Gew.-%.

19. Zusammensetzung, enthaltend wenigstens eine Sulfinssäureverbindung
nach einem der Ansprüche 1 - 10 oder wenigstens ein Gemisch nach
einem der Ansprüche 11 - 18, zusammen mit üblichen Zusätzen und
40 Hilfsstoffen.

20. Verwendung der Sulfinsäureverbindungen nach einem der Ansprüche 1-10 als Reduktionsmittel.
- 5 21. Verwendung nach Anspruch 20 als Co-Katalysator in der Emulsionspolymerisation oder Redoxkatalysatorsystem bei der Kunststoffherstellung.
- 10 22. Verwendung nach Anspruch 20 als Reduktionsmittelkomponente für den Textildruck, in der Textilbleiche oder Küpenfärbung oder als reduktives Bleichmittel für die Mineralveredelung oder Faserveredelung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C313/04 C08F2/22 C09C1/42 C09D9/00 D06L3/10
D21C9/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C08F C09C C09D D06L D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | DE 12 40 035 B (L. BRÜGGEMANN) 11 May 1967 see the whole document --- | 1-4, 7-9, 20, 22 |
| X | DE 195 10 278 A (L. BRÜGGEMANN) 28 September 1995 see page 3, column 33 - column 59; claims --- | 1-4, 7, 20, 22 |
| X | M. MULLIEZ, ET AL.: "Synthèse d'alpha-hydroxysulfonates" TETRAHEDRON, vol. 49, no. 12, March 1993, pages 2469-2476, XP002029797 OXFORD, GB see compounds 1b, 1d, 1e --- | 1-4, 7-9 |
| X | DE 841 912 C (BASF) 19 June 1952 see example 3 --- | 1-4, 7 |
| -/-- | | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 October 1998

Date of mailing of the international search report

05/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/04055

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication where appropriate of the relevant passages | Relevant to claim No |
|----------|--|----------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 180 (C-293), 25 July 1985 & JP 60 049068 A (MITSUBISHI ENPITSU, ET AL.), 18 March 1985 see abstract --- | 1-4, 7, 20 |
| X | J.R. NOOI, ET AL.: "Reactions of photoexcited SO ₂ ; preparation of alpha-substituted alkanesulphinic acids" TETRAHEDRON LETTERS, no. 29, June 1970, pages 2531-2534, XP002081713 OXFORD, GB see table 1 --- | 1-4, 7 |
| A | GB 758 150 A (INTERNATIONAL LATEX) 3 October 1956 see page 2, column 99 - column 105: claim 1 --- | 1, 20, 21 |
| A | DE 27 45 274 A (ENGLISH CLAYS LOVERING POCHIN) 13 April 1978 see page 5 - page 6 --- | 1, 20, 22 |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 8, 22 February 1982 Columbus, Ohio, US: abstract no. 54156f, page 113; XP002081714 see abstract & SU 870 538 B (ALL-UNION SCI.-IND. ENTERPRISES OF THE CELLULOSE-PAPER INDUSTRY, PERM) 7 October 1981 --- | 1, 20 |
| A | DE 11 95 742 B (FARBENWERKE BAYER) 1 July 1965 see column 1, line 1 - column 2, line 21 ----- | 1, 20 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/EP 98/04055

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|--|
| DE 1240035 | B | NONE | |
| DE 19510278 | A | 28-09-1995 | NONE |
| DE 841912 | C | NONE | |
| GB 758150 | A | NONE | |
| DE 2745274 | A | 13-04-1978 | GB 1585122 A 25-02-1981 CA 1090833 A 02-12-1980 FR 2367106 A 05-05-1978 US 4186027 A 29-01-1980 |
| DE 1195742 | B | NONE | |

PCT/EP 98/04055

IPK 6 C07C313/04 C08F2/22 C09C1/42 C09D9/00 D06L3/10
D21C9/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C C08F C09C C09D D06L D21C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

X Siehe Anhang Patentfamilie

² Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

„L“ Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Oktober 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| X | DE 841 912 C (BASF) 19. Juni 1952 siehe Beispiel 3 --- | 1-4,7 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 180 (C-293), 25. Juli 1985 & JP 60 049068 A (MITSUBISHI ENPITSU, ET AL.), 18. März 1985 siehe Zusammenfassung --- | 1-4,7,20 |
| X | J.R. NOOI, ET AL.: "Reactions of photoexcited SO ₂ ; preparation of alpha-substituted alkanesulphinic acids" TETRAHEDRON LETTERS, Nr. 29, Juni 1970, Seiten 2531-2534, XP002081713 OXFORD, GB siehe Tabelle 1 --- | 1-4,7 |
| A | GB 758 150 A (INTERNATIONAL LATEX) 3. Oktober 1956 siehe Seite 2, Spalte 99 - Spalte 105; Anspruch 1 --- | 1,20,21 |
| A | DE 27 45 274 A (ENGLISH CLAYS LOVERING POCHIN) 13. April 1978 siehe Seite 5 - Seite 6 --- | 1,20,22 |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 8, 22. Februar 1982 Columbus, Ohio, US; abstract no. 54156f, Seite 113; XP002081714 siehe Zusammenfassung & SU 870 538 B (ALL-UNION SCI.-IND. ENTERPRISES OF THE CELLULOSE-PAPER INDUSTRY, PERM) 7. Oktober 1981 --- | 1,20 |
| A | DE 11 95 742 B (FARBENWERKE BAYER) 1. Juli 1965 siehe Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 2, Zeile 21 ----- | 1,20 |

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In: Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04055

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 1240035 B | | KEINE | |
| DE 19510278 A | 28-09-1995 | KEINE | |
| DE 841912 C | | KEINE | |
| GB 758150 A | | KEINE | |
| DE 2745274 A | 13-04-1978 | GB 1585122 A | 25-02-1981 |
| | | CA 1090833 A | 02-12-1980 |
| | | FR 2367106 A | 05-05-1978 |
| | | US 4186027 A | 29-01-1980 |
| DE 1195742 B | | KEINE | |